

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

09 JUNI 2

**PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 12 JUL 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

103 30 022.8

**Anmeldetag:**

3. Juli 2003

**Anmelder/Inhaber:**

Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE

Erstanmelder: CREAVIS Gesellschaft für Technolo-  
gie und Innovation mbH, 45764 Marl/DE**Bezeichnung:**Verfahren zur Herstellung von low-k dielektrischen  
Filmen**IPC:**

H 01 L 21/312

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**München, den 6. April 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag  
Stremmé

## Verfahren zur Herstellung von low-k-dielektrischen Filmen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von low-k-dielektrischen Filmen auf Halbleitern oder elektrischen Schaltkreisen, sowie die gemäß diesem Verfahren hergestellten

5 low-k-dielektrischen Filme.

Der mit zunehmender Miniaturisierung einhergehende Fortschritt in der Halbleitertechnik führt zu einem steigendem Bedarf an dielektrischen Filmen mit einem k-Wert von kleiner 3.0, man spricht in diesen Fällen von low-k-dielektrischen Filmen. Der k-Wert ist ein Maß für die

10 elektrische Permittivität eines Materials. Dielektrische Filme dienen zur Isolation der metallischen Leiter und tragen zur RC-Zeitverschiebung und damit zur Erhöhung der Geschwindigkeit bei der Signalübertragung bei. Die RC-Zeitverschiebung ist ein Maß für die Stärke der Signalausbreitung in den Leiterbahnen, die durch die Umgebung der Leiterbahnen verlangsamt wird, beispielsweise durch Wechselwirkung mit benachbarten Leiterbahnen, man

15 spricht in diesen Fällen von „Crosstalk“. Der unerwünschte Crosstalk ist umso stärker, je schlechter die Isolationsschicht ist. Neben der Erniedrigung des Widerstandes R durch Übergang zu Kupfer als Leitermaterial ist die Erniedrigung der Kapazität C durch Einsatz von Isolationsschichten mit niedrigen k-Werten ein weiterer Weg, die Leistungsfähigkeit der Prozessoren zu erhöhen. Durch Verwendung von low-k-dielektrischen Filmen kann die RC-

20 Zeitverschiebung und damit der „Crosstalk“ zwischen benachbarten Leiterbahnen ebenfalls vermindert werden.

Neben einem niedrigen k-Wert müssen die low-k-dielektrischen Filme weitere Eigenschaften aufweisen, um als Komponente für die Chipherstellung eingesetzt werden zu können. So

25 dürfen die low-k-dielektrischen Filme bei erhöhter Temperatur nur eine geringe thermische Ausdehnung aufweisen. Sie sollten des weiteren eine gute Adhäsion zu Metallen, Metalloxiden und/oder -nitriden aufweisen. Des weiteren sollten sie sich durch eine hohe mechanische Stabilität auszeichnen und sich für den Planarisierungs- (CMP) und den Ätzprozess eignen.

30 Bislang ist Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) das Material der Wahl für die Herstellung von dielektrischen Filmen. Die  $\text{SiO}_2$ -Filme werden durch Abscheidung von Silan- bzw. Siloxan-

Vorstufen in einer oxidierenden Umgebung nach dem CVD-Verfahren (chemical vapour deposition) erzeugt. Die auf diesem Wege zugänglichen low-k-dielektrischen Filme weisen relativ hohe k-Werte von größer 4,0 auf.

- 5 Die Halbleiterindustrie hat mehrere Materialien für low-k-dielektrische Filme mit einem k-Wert von 2,6 bis 3,5 entwickelt, die organischer, anorganischer und hybridartiger Natur sind. Diese low-k-dielektrischen Filme können mittels eines CVD-Verfahrens oder mittels eines SOD-Verfahrens (spin on deposition) abgeschieden werden. Neuere Materialien für low-k-dielektrischen Filme, wie Fluorsilikatgläser oder Kohlenstoff-dotiertes  $\text{SiO}_2$ , lassen sich
- 10 mittels eines CVD-Verfahrens abscheiden. Low-k-dielektrische Filme aus Polyimiden, Polyarylethern oder Polysilasesquioxanen (HSQ) können mittels eines SOD-Verfahrens erzeugt werden.

- Die Patentanmeldung US 2002/0192980 beschreibt die Verwendung von vollständig
- 15 kondensierten oligomeren Silasesquioxanen zur Herstellung von low-k-dielektrischen Filmen nach einem CVD-Verfahren. Dabei werden funktionalisierte polyedrische oligomere Silasesquioxane mit einem Vernetzer umgesetzt, um eine Filmstruktur zu erzeugen, die einen k-Wert von 2,6 und kleiner aufweist. Als Vernetzer wird bevorzugt ein Silan bzw. Siloxan eingesetzt. Die Vernetzung erfolgt durch radikalische Polymerisation, die durch Silyl- bzw.
- 20 Peroxyradikale initiiert wird.

- Lercher et al. (Adv. Mater. 14 (2002), 1369-73) beschreiben die Herstellung von low-k-dielektrischen Filmen durch Umsetzung von oligomeren Silasesquioxanen bzw. Sphärosilikaten mit geeigneten Vernetzungsreagenzien. So wurden einerseits per
- 25 Hydrosilylierung Si-H-substituierte, vollständig kondensierte würfelförmige Silasesquioxane bzw. Sphärosilikate mit 1,5-Hexadien umgesetzt. Andererseits wurden per hydrolytischer Kondensation  $\text{Si}(\text{OEt})_3$ -substituierte, vollständig kondensierte würfelförmige Silasesquioxane bzw. Sphärosilikate mit Wasser zu einem dreidimensional Netzwerk umgesetzt. Die nach dem SOD-Verfahren aufgetragenen Schichten weisen einen k-Wert von 2,1 bis 2,7 auf. Einen
- 30 analogen Ansatz verfolgt die Patentanmeldung EP 1 036 808, hierin werden durch Hydrosilylierung von Si-H-substituierten würfelförmigen Silasesquioxanen mit divinyl-terminierten Reaktionspartnern die gewünschten low-k-dielektrischen Filme erhalten.

Die JP 2001189109 beschreibt die Herstellung von low-k-dielektrischen Filmen mit einem k-Wert von 2,5 aus Polybenzoxazolen bzw. deren Vorstufen und funktionalisierten würfelförmigen oligomeren Silasesquioxanen.

- 5 Die Patentschrift US 6,329,490 beschreibt die Verwendung vollständig kondensierter oligomerer Silasesquioxane mit fluorierten Alkylresten zur Herstellung von low-k-dielektrischen Filmen.

- 10 Die Abscheidung von Fluorosilsesquioxan-Filmen nach einem CVD-Verfahren beschreibt die Patentanmeldung WO 01/29141. Zur Herstellung dieser Filme werden Gemische aus Silasesquioxanen als Prekursoren eingesetzt, die als Substituenten Wasserstoff und/oder Fluor aufweisen.

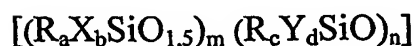
- 15 Verwendung von oligomeren Silasesquioxans vom Typ  $H_8Si_8O_{12}$  zur Herstellung von low-k-dielektrischen Filmen wird in der Patentanmeldung EP 0 962 965 beschrieben.

- 20 Es war die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von low-k-dielektrischen Filmen zur Verfügung zu stellen, bei dem kostengünstigere bzw. leichter zugängliche Silasesquioxane als Edukte als gemäß Verfahren des Standes der Technik eingesetzt werden können. Insbesondere war es die Aufgabe ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das die Herstellung von low-k-dielektrischen Filmen mit nahezu gleicher Qualität ermöglicht bei niedrigeren Eduktkosten.

- 25 Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch die Verwendung der leicht zugänglichen kostengünstigeren unvollständig kondensierten polyedrischen oligomeren Silasesquioxane low-k-dielektrische Filme erzeugt werden können, die einen k-Wert von kleiner gleich 2,5 gemessen bei einer Frequenz von 880 kHz aufweisen. Die Lösung der Aufgabe war umso überraschender, zumal sich zeigte, dass sich bei der Umsetzung der unvollständig kondensierten polyedrischen oligomeren Silasesquioxane mit Alkoxysilanen eine  
30 dreidimensionale Strukturen bildet, die nach der Kalzinierung ideale Isolationsmaterialien darstellt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von low-k-dielektrischen Filmen auf Halbleitern oder elektrischen Schaltkreisen, das sich dadurch auszeichnet, dass zur Filmherstellung unvollständig kondensierte polyedrische oligomere Silasesquioxane gemäß der Formel

5



mit:

a, b = 0-1; c, d = 1; m+n ≥ 3; a+b = 1; n, m ≥ 1

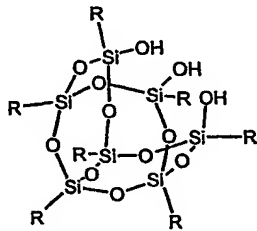
- 10 R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl- oder Heteroarylgruppe, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind,
- X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Silyloxy-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R,
- 15 Y = Hydroxy-, Alkoxy- oder ein Substituent vom Typ O-SiZ<sub>1</sub>Z<sub>2</sub>Z<sub>3</sub>, wobei Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> und Z<sub>3</sub> Fluoralkyl-, Alkoxy-, Silyloxy-, Epoxy-, Ester-, Acrylat-, Methacrylat- oder eine Nitril-Gruppe oder Substituenten vom Typ R darstellen und gleich oder unterschiedlich sind, wobei sowohl die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind als auch die Substituenten vom Typ X und Y jeweils gleich oder unterschiedlich sind,
- 20 die mindestens eine Hydroxy-Gruppe als Substituent vom Typ Y aufweisen, eingesetzt werden.

Weiterer Gegenstand dieser Erfindung sind low-k-dielektrische Filme hergestellt gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren.

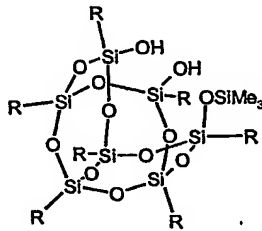
25

- Die vorliegende Erfindung hat gegenüber den Verfahren gemäß dem Stand der Technik den Vorteil, dass mit unvollständig kondensierten polyedrischen oligomeren Silasesquioxanen kostengünstige, leicht zugängliche Reagenzien zum Einsatz kommen, die die Wirtschaftlichkeit des Herstellungsverfahrens deutlich erhöhen. Die zuvor beschriebenen
- 30 Verfahren zur Herstellung low-k-dielektrischer Filme gemäß dem Stand der Technik sind durch den Einsatz teurer polyedrischer oligomerer Silasesquioxane gekennzeichnet, die in den meisten Fällen schlecht verfügbar und aufwendig über mehrstufige Synthesen hergestellt

werden müssen. Unvollständig kondensierte Silasesquioxane der Struktur 1 können dagegen in einer einstufigen Synthese durch hydrolytische Kondensation der Trialkoxysilane  $\text{RSi}(\text{OR}')_3$  in sehr guten Ausbeuten hergestellt werden. Durch eine einfache Monosilylierung der Verbindungen gemäß Struktur 1 werden unvollständig kondensierte polyedrische oligomere Silasesquioxane der Struktur 2 erhalten. Unvollständig kondensierte polyedrische oligomere Silasesquioxane der Strukturen 1 und 2 zählen somit zu den leicht zugänglichen, kostengünstigen Vertretern der Substanzklasse der oligomeren Silasesquioxane. Durch Umsetzung dieser unvollständig kondensierten polyedrischen oligomeren Silasesquioxane mit weiteren zur hydrolytischen Kondensation befähigten Reaktionspartnern (wie z.B. Alkoxysilanen) sind neuartige dreidimensionale Netzwerkstrukturen zugänglich, die sich direkt oder nach einer Kalzinierung als poröse low-k-dielektrische Filme eignen.



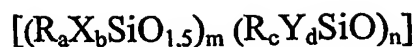
1



2

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass über die Wahl der unvollständig kondensierten polyedrischen oligomeren Silasesquioxane sowie des zur hydrolytischen Kondensation befähigten Reaktionspartners die Porosität und damit auch k-Werte des low-k-dielektrischen Films eingestellt werden können. Thermomechanische Stärke, Härte, Moduli, thermische Stabilität, Oberflächenrauheit hängen ebenfalls von den eingesetzten Vorstufen ab.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von low-k-dielektrischen Filmen auf Halbleitern oder elektrischen Schaltkreisen, zeichnet sich dadurch aus, dass zur Filmherstellung unvollständig kondensierte polyedrische oligomere Silasesquioxane gemäß der Formel



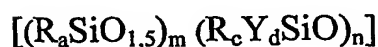
mit:

$a, b = 0-1$ ;  $c, d = 1$ ;  $m+n \geq 3$ ;  $a+b = 1$ ;  $n, m \geq 1$

- 5 **R** = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl- oder Heteroarylgruppe, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind,
- X** = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Silyloxy-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ **X** aufweisenden Substituenten vom Typ **R**,
- 10 **Y** = Hydroxy-, Alkoxy- oder ein Substituent vom Typ  $O-SiZ_1Z_2Z_3$ , wobei  $Z_1$ ,  $Z_2$  und  $Z_3$  Fluoralkyl-, Alkoxy-, Silyloxy-, Epoxy-, Ester-, Acrylat-, Methacrylat- oder eine Nitril-Gruppe oder Substituenten vom Typ **R** darstellen und gleich oder unterschiedlich sind, wobei sowohl die Substituenten vom Typ **R** gleich oder unterschiedlich sind als auch die Substituenten vom Typ **X** und **Y** jeweils gleich oder unterschiedlich sind,
- 15 die mindestens eine Hydroxy-Gruppe als Substituent vom Typ **Y** aufweisen, eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren unvollständig kondensierte polyedrische oligomere Silasesquioxane, die maximal drei Hydroxy-Gruppen als Substituent

20 vom Typ **Y** aufweisen, eingesetzt. Insbesondere werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren unvollständig kondensierte polyedrische oligomere Silasesquioxane gemäß der Formel



25

mit:

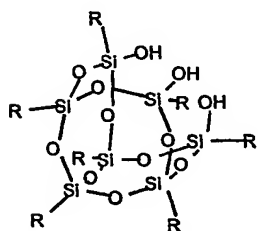
$a, c, d = 1$ ;  $m+n \geq 3$ ;  $n, m \geq 1$

**R** = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl- oder Heteroarylgruppe, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind,

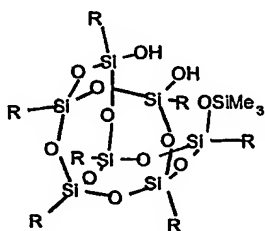
- Y = Hydroxy-, Alkoxy- oder ein Substituent vom Typ  $\text{O-SiZ}_1\text{Z}_2\text{Z}_3$ , wobei  $\text{Z}_1$ ,  $\text{Z}_2$  und  $\text{Z}_3$  Fluoralkyl-, Alkoxy-, Silyloxy-, Epoxy-, Ester-, Acrylat-, Methacrylat- oder eine Nitril-Gruppe oder Substituenten vom Typ R darstellen und gleich oder unterschiedlich sind, wobei sowohl die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind als auch die
- 5 Substituenten vom Typ Y jeweils gleich oder unterschiedlich sind, die mindestens eine Hydroxy-Gruppe als Substituent vom Typ Y aufweisen, eingesetzt.

Bevorzugt werden jedoch unvollständig kondensierte polyedrische oligomere Silasesquioxane gemäß der Struktur 1 oder 2

10



1



2

eingesetzt.

- 15 Besonders bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren unvollständig kondensierte polyedrische oligomere Silasesquioxane eingesetzt, die als Substituent vom Typ R ein Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl- oder eine Alkenyl-Gruppe aufweisen. Ganz besonders bevorzugt weisen die eingesetzten unvollständig kondensierten polyedrischen oligomeren Silasesquioxane als Substituent vom Typ R eine Alkyl-Gruppe, insbesondere eine
- 20 Methyl-, Ethyl-, Propyl-, i-Butyl-, n-Octyl- oder eine iso-Octyl- bzw. 2,2,4-Trimethylpentyl-Gruppe auf. In einer besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahrens weisen die eingesetzten unvollständig kondensierten polyedrischen oligomeren Silasesquioxane als Substituent vom Typ R eine Phenyl-, Cyclopentyl oder Cyclohexyl-Gruppe auf. Die Substituenten vom Typ R können alle identisch sein, es ist jedoch auch möglich, dass die
- 25 unvollständig kondensierten polyedrischen oligomeren Silasesquioxane verschiedene Substituenten vom Typ R aufweisen.



Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren können die unvollständig kondensierten polyedrischen oligomeren Silasesquioxane sowohl als Reinsubstanz als auch in Lösung eingesetzt werden. Als Lösemittel eignen sich vorzugsweise neben Wasser auch organische Lösemittel, insbesondere Alkohole, Ketone, Ether, Alkane, Cycloalkane, Arene, Nitrile, Amine, Sulfide, Ester, Carbonsäuren, Amide oder ungesättigte und halogenierte Kohlenwasserstoffe. Besonders geeignet als Lösungsmittel sind Alkohole, ganz besonders geeignet ist 1-Methoxy-2-propanol.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die unvollständig kondensierten polyedrischen oligomeren Silasesquioxane zusammen mit zur hydrolytischen Kondensation befähigten Reaktionspartnern, vorzugsweise mit Alkoxysilanen, bevorzugt mit Tetraalkoxysilanen und besonders bevorzugt mit Tetraethoxysilan umgesetzt. Hierbei beträgt das molare Verhältnis von den unvollständig kondensierten polyedrischen oligomeren Silasesquioxanen zu dem zur hydrolytischen Kondensation befähigten Reaktionspartner vorzugsweise von 1 : 100 bis 100 : 1, bevorzugt von 1 : 10 bis 10 : 1 und ganz besonderes bevorzugt 1 : 2.

In einer ganz besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die zur hydrolytischen Kondensation befähigten Reaktionspartner vor der Umsetzung mit den unvollständig kondensierten polyedrischen oligomeren Silasesquioxanen vor- bzw. teilhydrolysiert. Diese Vor- bzw. Teilhydrolyse der zur hydrolytischen Kondensation befähigten Reaktionspartner kann sowohl in saurer als auch in neutraler Lösung erfolgen, bevorzugt erfolgt sie in saurer Lösung. Hierfür werden die zur hydrolytischen Kondensation befähigten Reaktionspartner vorzugsweise mit Wasser umgesetzt. In einer besonderen Ausführungsform werden für diese Vor- bzw. Teilhydrolyse 50 % der rechnerisch für eine vollständige Hydrolyse des zur hydrolytischen Kondensation befähigten Reaktionspartner benötigten Stoffmenge an Wasser zugesetzt.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dem unvollständig kondensierten polyedrischen oligomeren Silasesquioxan ein Filmbildner, vorzugsweise ein gesättigter Kohlenwasserstoff, bevorzugt ein gesättigter Kohlenwasserstoff mit 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 oder 20 C-Atomen, besonders bevorzugt Hexadecan

zugesetzt. In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann auch ein Porenbildner eingesetzt werden.

Das Abscheiden der Edukte auf dem Substrat, bei dem es sich um einen Halbleiter oder auch um einen Schaltkreis handeln kann, erfolgt vorzugsweise mittels eines nasschemischen Beschichtungsverfahrens, bevorzugt mittels Spin-Coating, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur. In einer besonderen Ausführungsform kann die Abscheidung auch mittels Dip-Coating erfolgen. Anschließend erfolgt vorzugsweise eine Kalzinierung, insbesondere bei 400 bis 500 °C.

10

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind low-k-dielektrische Filme hergestellt gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren. Die erfindungsgemäßen low-k-dielektrischen Filme weisen vorzugsweise einen k-Wert – Permittivität - von kleiner gleich 2,5, bevorzugt von kleiner gleich 2,3 und ganz besonders bevorzugt von kleiner gleich 2,1 gemessen bei einer Frequenz von 880 kHz auf. Die Ermittlung des k-Wert erfolgt in Analogie zu „A.R. Blythe, Electrical Properties of Polymers, Cambridge University Press, ISBN 0 521 29825 3“.

20

Das nachfolgende Beispiel soll das erfindungsgemäßen Verfahren näher erläutern, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsform beschränkt sein soll.

### **1. Vorhydrolyse des zur hydrolytischen Kondensation befähigten Reaktionspartners**

Für die Vorhydrolyse des Tetraethoxysilans werden Tetraethoxysilan und Wasser in einem molaren Verhältnis von 1:2 (50 g Tetraethoxysilan und 8,65 g Wasser) bei einem pH-Wert von 2, der durch die Zugabe von Salzsäure eingestellt wird, umgesetzt. Hierfür wird ca. 1 Tag lang bei Raumtemperatur die Reaktionsmischung gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist.

### **2. Herstellung der Eduktmischung**

In 1-Methoxy-2-propanol werden 20 Gew.-% eines unvollständig kondensierten polyedrischen oligomeren Silasesquioxans gelöst. Anschließend werden dieser Lösung 10 Gew.-% an Hexadecan zugeben. In einem weiteren Schritt werden der Lösung des unvollständig kondensierten polyedrischen oligomeren Silasesquioxans das Vorhydrolyse-

produkt aus Schritt 1 bei Raumtemperatur zugegeben, wobei das molare Verhältnis des Tetraethoxysilans zu dem unvollständig kondensierten polyedrischen oligomeren Silasesquioxans 2 : 1 beträgt.

#### 5 Tabelle 1: Versuchsparmeter bzgl. der Herstellung der Eduktmischung

Beispiel	Unvollständig kondensiertes polyedrisches oligomeres Silasesquioxan gemäß Struktur
2.1	1 mit R = i-Butyl <sup>1.)</sup>
2.2	2 mit R = i-Butyl <sup>2.)</sup>

<sup>1.)</sup> bezogen bei der Fa. Sigma-Aldrich.

<sup>2.)</sup> hergestellt mittels einer Silylierung unter Verwendung von Trimethylsilylchlorid und dem unvollständig kondensierten polyedrischen oligomeren Silasesquioxan gemäß Struktur 1.

#### 10 3. Abscheidung der Eduktmischung

Jeweils 0,5 ml der Eduktmischungen aus Schritt 2 werden mittels Spin-Coating auf einem Substrat mit einer Oberfläche von 6,45 cm<sup>2</sup> innerhalb von 2 Minuten bei einer Umdrehungszahl des Substrats von 1200 rpm abgeschieden. Anschließend werden die beschichteten Substrate bei Raumtemperatur vorgetrocknet und anschließend bei 450 °C in einer Luftatmosphäre innerhalb einer Stunde kalziniert.

Beispiel	Eduktmischung	Substrat
3.1	2.1	Glas
3.2	2.2	Glas
3.3	2.2	leitfähiges, mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichtetes Glas mit einem Flächenwiderstand von 10 Ohm.

#### 4. Charakterisierung der erfindungsgemäßen low-k-dielektrischen Filme

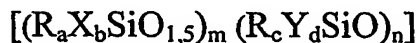
Die gemäß Beispiel 3.1 und 3.2 hergestellten low-k-dielektrischen Filme zeigen eine gute Transparenz und Benetzung. Die gemäß Beispiel 3.3 hergestellten low-k-dielektrischen Filme weisen eine Dicke von 550 nm auf. Nach der Kalzinierung der Beschichtung wird darauf eine Goldelektrode mit einer Schichtdicke von 100 bis 500 nm mittels Physical Vapor Deposition abgeschieden. Anschließend wird die Admittanz in Abhängigkeit von der Frequenz bei

Raumtemperatur mittels eines Präzisions-LCR-Meters HP 4284A bestimmt. Bei einer Frequenz  $f$  von 880 kHz beträgt der  $k$ -Wert 2,3.

th

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von low-k-dielektrischen Filmen auf Halbleitern oder elektrischen Schaltkreisen,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass zur Filmherstellung unvollständig kondensierte polyedrische oligomere Silasesquioxane gemäß der Formel



mit:

$a, b = 0-1$ ;  $c, d = 1$ ;  $m+n \geq 3$ ;  $a+b = 1$ ;  $n, m \geq 1$

$R =$  Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinyl-, Aryl- oder Heteroarylgruppe, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind,

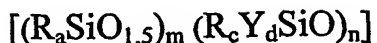
$X =$  Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Silyloxy-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ  $X$  aufweisenden Substituenten vom Typ  $R$ ,

$Y =$  Hydroxy-, Alkoxy- oder ein Substituent vom Typ  $O-SiZ_1Z_2Z_3$ , wobei  $Z_1, Z_2$  und  $Z_3$  Fluoralkyl-, Alkoxy-, Silyloxy-, Epoxy-, Ester-, Acrylat-, Methacrylat- oder eine Nitril-Gruppe oder Substituenten vom Typ  $R$  darstellen und gleich oder unterschiedlich sind,

wobei sowohl die Substituenten vom Typ  $R$  gleich oder unterschiedlich sind als auch die Substituenten vom Typ  $X$  und  $Y$  jeweils gleich oder unterschiedlich sind, die mindestens eine Hydroxy-Gruppe als Substituent vom Typ  $Y$  aufweisen, eingesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,  
dass unvollständig kondensierte polyedrische oligomere Silasesquioxane gemäß der Formel



mit:

5 a, c, d = 1; m+n ≥ 3; n, m ≥ 1

R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl- oder Heteroarylgruppe, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind,

10 Y = Hydroxy-, Alkoxy- oder ein Substituent vom Typ O-SiZ<sub>1</sub>Z<sub>2</sub>Z<sub>3</sub>, wobei Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> und Z<sub>3</sub> Fluoralkyl-, Alkoxy-, Silyloxy-, Epoxy-, Ester-, Acrylat-, Methacrylat- oder eine Nitril-Gruppe oder Substituenten vom Typ R darstellen und gleich oder unterschiedlich sind,

wobei sowohl die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind als auch die Substituenten vom Typ Y jeweils gleich oder unterschiedlich sind,

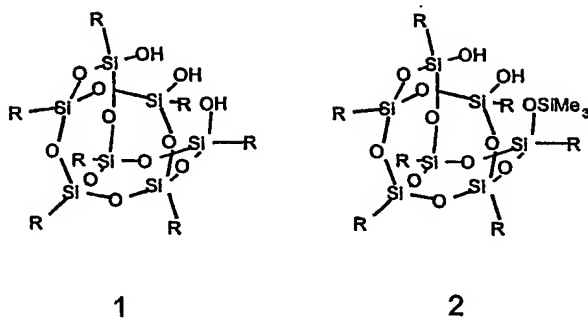
15 die mindestens eine Hydroxy-Gruppe als Substituent vom Typ Y aufweisen, eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,

20 dass unvollständig kondensierte polyedrische oligomere Silasesquioxane, die maximal drei Hydroxy-Gruppen als Substituent vom Typ Y aufweisen, eingesetzt werden.

4. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,

25 dass unvollständig kondensierte polyedrische oligomere Silasesquioxane gemäß der Struktur 1 oder 2



eingesetzt werden.

- 5 5. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
das unvollständig kondensierte polyedrische oligomere Silasesquioxane mit  
Alkoxysilanen umgesetzt werden.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass unvollständig kondensierte polyedrische oligomere Silasesquioxane mit  
Tetraalkoxysilanen umgesetzt werden.
- 15 7. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das molare Verhältnis von den unvollständig kondensierten polyedrischen  
oligomeren Silasesquioxanen zu dem zur hydrolytischen Kondensation befähigten  
Reaktionspartner von 1 : 10 bis 10 : 1 beträgt.
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das molare Verhältnis von den unvollständig kondensierten polyedrischen  
oligomeren Silasesquioxanen zu dem zur hydrolytischen Kondensation befähigten  
25 Reaktionspartner 2 : 1 beträgt.
9. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet,  
dass die Herstellung des low-k-dielektrischen Films mittels eines nasschemischen Beschichtungsverfahrens erfolgt.

- 5 10. Verfahren nach Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Herstellung des low-k-dielektrischen Films mittels Spin-Coating und einer anschließenden Kalzinierung erfolgt.

- 10 11. Low-k-dielektrische Filme hergestellt gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10.

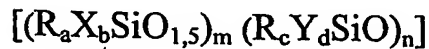
12. Low-k-dielektrische Filme gemäß Anspruch 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie einen k-Wert von kleiner gleich 2,3 gemessen bei einer Frequenz von 880 kHz  
15 aufweisen.

th



**Zusammenfassung:**

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von low-k-dielektrischen Filmen auf Halbleitern oder elektrischen Schaltkreisen, wobei zur Filmherstellung unvollständig  
 5 kondensierte polyedrische oligomere Silasesquioxane gemäß der Formel



mit:

10 a, b = 0-1; c, d = 1; m+n ≥ 3; a+b = 1; n, m ≥ 1

**R** = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynyl-, Aryl- oder Heteroarylgruppe, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind,

**X** = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Silyloxy-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphingruppe oder  
 15 mindestens eine solche Gruppe vom Typ **X** aufweisenden Substituenten vom Typ **R**,

**Y** = Hydroxy-, Alkoxy- oder ein Substituent vom Typ O-SiZ<sub>1</sub>Z<sub>2</sub>Z<sub>3</sub>, wobei Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> und Z<sub>3</sub> Fluoralkyl-, Alkoxy-, Silyloxy-, Epoxy-, Ester-, Acrylat-, Methacrylat- oder eine Nitril-Gruppe oder Substituenten vom Typ **R** darstellen und gleich oder unterschiedlich sind,

wobei sowohl die Substituenten vom Typ **R** gleich oder unterschiedlich sind als auch die  
 20 Substituenten vom Typ **X** und **Y** jeweils gleich oder unterschiedlich sind,  
 die mindestens eine Hydroxy-Gruppe als Substituent vom Typ **Y** aufweisen, eingesetzt werden, sowie low-k-dielektrische Filme, die gemäß diesem Verfahren hergestellt worden sind.

th